



**University of
Zurich**^{UZH}

**Zurich Open Repository and
Archive**

University of Zurich
University Library
Strickhofstrasse 39
CH-8057 Zurich
www.zora.uzh.ch

Year: 1984

Synthese und Struktur von Zink-Komplexen von 2-Amino-1-azetinen

Stierli, Friedrich ; Prewo, Roland ; Bieri, Jost H ; Heimgartner, Heinz

Abstract: Synthesis and Structure of Zinc Complexes of 2-Amino-1-azetines The 2-dimethylamino-3,3-dimethyl-1-azetines 7a and 7b have been synthesized in analogy to the procedure reported by Ghosez et al. [1] (Scheme 1). The crystal structure of 1-benzhydryl-azetidindimethyliminiumchloride 5a, a precursor of azetine 7a, has been established by X-ray diffraction analysis. Treatment of azetines 7a and 7b with ZnBr₂ in CH₂Cl₂/MeCN yielded tetrahedral bis(azetine)dibromozinc complexes 8a and 8b, respectively (Scheme 2). The molecular structure of 8a has been determined by X-ray diffraction analysis too.

DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.19840670402>

Posted at the Zurich Open Repository and Archive, University of Zurich

ZORA URL: <https://doi.org/10.5167/uzh-96876>

Journal Article

Published Version

Originally published at:

Stierli, Friedrich; Prewo, Roland; Bieri, Jost H; Heimgartner, Heinz (1984). Synthese und Struktur von Zink-Komplexen von 2-Amino-1-azetinen. *Helvetica Chimica Acta*, 67:927-933.

DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.19840670402>

103. Synthese und Struktur von Zink-Komplexen von 2-Amino-1-azetinen

von Friedrich Stierli¹⁾, Roland Prewé, Jost H. Bieri und Heinz Heimgartner*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(20.III.84)

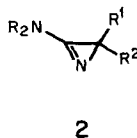
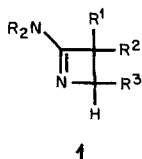
Synthesis and Structure of Zinc Complexes of 2-Amino-1-azetines

Summary

The 2-dimethylamino-3,3-dimethyl-1-azetines **7a** and **7b** have been synthesized in analogy to the procedure reported by *Ghosez et al.* [1] (*Scheme 1*). The crystal structure of 1-benzhydryl-azetidindimethyliminium chloride **5a**, a precursor of azetine **7a**, has been established by X-ray diffraction analysis. Treatment of azetines **7a** and **7b** with ZnBr_2 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ yielded tetrahedral bis(azetine)dibromozinc complexes **8a** and **8b**, respectively (*Scheme 2*). The molecular structure of **8a** has been determined by X-ray diffraction analysis too.

Viergliedrige cyclische Amidine vom Typ **1**, 2-Amino-1-azetine, sind erst seit kurzem bekannt [1]. Im Gegensatz zu den 3-Amino-2*H*-azirinen **2** (s. z. B. [2] [3]), bei denen es sich ebenfalls um gespannte Amidine handelt, sind bisher nur vereinzelte Reaktionen mit den Azetinen **1** beschrieben worden. So reagieren diese z. B. mit Acyl- und Alkylhalogeniden sowie mit *Michael*-Akzeptoren zu *N*-substituierten Azetidin-2-iminiumsalzen, die bei hydrolytischer Aufarbeitung *N*-substituierte Azetidinone liefern [1]. Die Umsetzung der Amidine **1** mit Cyclopropanonen führt zu Azeto[1,2-*a*]pyrrolen [4]. Als erster Schritt dieser Reaktion wird ebenfalls ein *Michael*-artiger nucleophiler Angriff des Azetin-N-Atoms am Cyclopropanon formuliert²⁾.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen von Reaktionen gespannter Amidine mit Elektrophilen (vgl. z. B. [3] [5]) haben wir vor längerer Zeit 3-Amino-2*H*-azirine mit *Lewis*-Säuren vom Typ MeX_2 umgesetzt. Dabei ist es gelungen, eine Reihe von



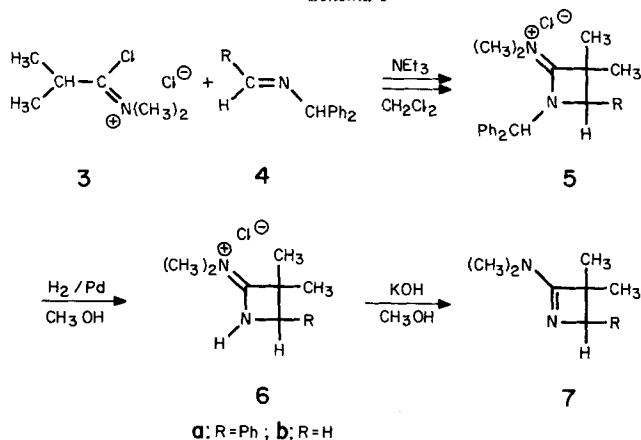
¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von F. S.

²⁾ Die Basizität der 2-Amino-1-azetine ist vergleichbar mit derjenigen offenkettiger Amidine. So wurde z. B. für 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-1-azetin ein $\text{p}K_b$ -Wert von 2,8 bestimmt [1b].

Metallkomplexen der 3-Amino-2*H*-azirine **2** zu isolieren [6] [7] und ihre Struktur mittels Röntgenkristallstrukturanalyse zu ermitteln [8]. Im folgenden soll über analoge Umsetzungen mit den 4gliedrigen Amidinen **1** berichtet werden.

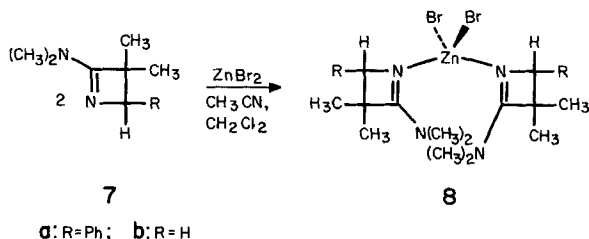
Die Synthese der 2-Amino-1-azetidine **7** erfolgte gemäss *Schema 1* aus **3** und **4** über **5** und **6** [1]³⁾. Dabei wurde darauf verzichtet, die Azetidiniumsalze **5** in die entsprechenden Perchlorate zu überführen; vielmehr wurden die Verbindungen **5** aus MeOH umkristallisiert und als Chloride charakterisiert. Die Struktur von **5a** (R = Ph) ist durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt worden (s. unten).

Schema 1



Zur Bildung der Komplexe vom Typ **8** wurde jeweils eine Lösung der Aminoazetidine **7** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ 1:1 mit $\frac{1}{2}$ Äquiv. wasserfreiem ZnBr_2 versetzt und unter Feuchtheitsausschluss zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels abgedampft. Die ausgefallenen Kristalle erwiesen sich aufgrund der Elementaranalysen als (2:1)-Komplexe (*Schema 2*); die Ausbeuten betrugen 78 (R = Ph) bzw. 81% (R = H). Für den Strukturbeweis wurden aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ gewonnene Einkristalle von **8a** einer Röntgenkristallstrukturanalyse unterworfen (s. unten).

Schema 2



³⁾ Das Imin **4** (R = H) wurde durch Behandlung von 1,3,5-Tribenzhydrylhexahydro-1,3,5-triazin mit Bortrifluorid-ätherat *in situ* erzeugt [1b].

Die spektroskopischen Daten der Komplexe **8a** und **8b** sowie der entsprechenden Verbindungen vom Typ **5**, **6** und **7** sind im *Exper. Teil* wiedergegeben. Während in den IR-Spektren der Amidine **7** die (C=N)-Absorption bei etwa 1610 cm^{-1} erscheint, ist sie für die Amidiniumsalze **5** und **6** erwartungsgemäss nach grösseren Wellenzahlen verschoben ($1690\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$). Die (C=N)-Bande in den Zink-Komplexen **8** liegt zwischen den Werten der Verbindungen **5** und **6** bzw. **7**, was mit der π -Donor-Eigenschaft des Zn-Atoms erklärt werden kann. In den ^1H -NMR-Spektren sind in den Salzen **5** und **6** – im Vergleich mit den entsprechenden Signalen von **7** – für alle nichtaromatischen Protonen deutliche Verschiebungen nach tieferem Feld zu beobachten, wobei die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe jeweils als 2 s absorbiert. Auch der Zink-Komplex **8b** weist im ^1H -NMR-Spektrum für die CH_2 - und die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe Signale auf, die gegenüber **7b** nach tieferem Feld verschoben sind, während die $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Gruppe praktisch unverändert bei 1,37 ppm erscheint. Die ^{13}C -NMR-Daten von **8b** stehen mit der Struktur in Einklang.

Bei den NMR-Daten des Zink-Komplexes **8a** fällt insbesondere die Verdoppelung der Signale auf. Da auch nach mehrfachem fraktioniertem Umkristallisieren das Intensitätsverhältnis der paarweise auftretenden Signale unverändert blieb (ca. 1:1), nehmen wir an, dass in Lösung zwei Konformere vorliegen. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Signal für $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ im Vergleich zu **7a** nach tieferem Feld verschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **8a** erscheinen die meisten Signale praktisch unverändert wie im freien Liganden **7a**. Relativ deutlich nach tieferem Feld verschoben sind nur $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ($\Delta\delta = 3\text{--}4\text{ ppm}$) und C(4) ($\Delta\delta = \text{ca. } 1,5\text{ ppm}$). Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Daten, die für das **6a** entsprechende Perchlorat [**1b**] bestimmt worden sind.

Röntgenkristallstrukturanalysen von 5a und 8a (s. *Tabelle*)⁴⁾. – Alle Intensitätsmessungen wurden auf einem Nicolet-Vierkreisdiffraktometer bei ca. 22° im ω -scan durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden den üblichen Korrekturen unterworfen; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Strukturaufklärungen mit direkten Methoden und die Verfeinerungen der Zn-, Br-, Cl-, N- und C-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [9]. Mittels geblockter Kaskadenverfeinerung (mit ca. 100 Variablen/Block) wurden die Variablen unter Einschluss der Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ für **5a** bzw. $I \geq \sigma(I)$ für **8a** zur Konvergenz gebracht⁵⁾. Die H-Atome wurden nicht lokalisiert.

Die räumlichen Strukturen der Molekeln sind aus den Stereoprojektionen in *Fig. 1* und *2*, einige wichtige Bindungslängen und -winkel aus *Fig. 3* ersichtlich.

Der Vergleich der viergliedrigen Ringe von **5a** und **8a** (*Fig. 3*) zeigt, dass sie sich weder in den Bindungslängen noch in den Bindungswinkeln wesentlich unterscheiden. In beiden Strukturen ist die exocyclische C,N-Bindung gleich lang wie die endocyclische, was eine weitgehende Delokalisierung der positiven Ladung auf die beiden N-Atome nahelegt. Der Azetinring ist in allen drei Fällen innerhalb des Fehlers eben. In dieser Ebene liegt jeweils in etwa auch das N-Atom der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe (maximale Abweichung $0,11\text{ \AA}$) und jenes C-Atom der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe, das C(3) zugewandt ist, während das andere C-Atom zum Teil deutliche Abweichungen von der Ebene zeigt ($0,40\text{ \AA}$ in **5a** bzw. $0,35$ und $0,19\text{ \AA}$ in **8a**). In **5a** weicht C(5) $0,14\text{ \AA}$ von der Ebene des viergliedrigen Ringes ab, Zn in **8a** sogar $0,56$ und $0,22\text{ \AA}$. Dementsprechend lassen von den N-Atomen die beiden an das Zn-Atom gebundenen am ehesten Abweichungen von der Planarität erkennen, wie die Summe ihrer drei Bindungswinkel ($356,8$ und $358,7^\circ$) zeigt, während sie für N(18) und N(1) in **5a** $359,3$ bzw. $360,0^\circ$ und für N(5) und N(5') in **8a** $359,9\text{--}360,0^\circ$ beträgt.

⁴⁾ Die Ortskoordinaten der Atome wurden an das *Cambridge Crystallographic Data Center* gesandt. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können bei J. H. B. eingeholt werden.

⁵⁾ Die Röntgenstrukturanalyse von **5a** führte bezüglich der Lage des Cl-Ions sowie der Anzahl und Lage der H_2O -Molekeln nicht zu völliger Klarheit. Für das Cl-Ion wurde eine Position, für die H_2O -Molekeln wurden drei Positionen angenommen. Während die Atome des Kations äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U zwischen $0,046$ und $0,108\text{ \AA}^2$ aufwiesen, lagen die entsprechenden Werte der H_2O -Positionen bei $0,147$, $0,208$ und $0,182\text{ \AA}^2$ und von Cl^- bei $0,135\text{ \AA}^2$, wobei eine volle Besetzung der Positionen angenommen wurde. Laut Elementaranalyse (vgl. *Exper. Teil*) enthält **5a** unter der Annahme von 1,0 Cl-Ionen im Mittel etwa 1,5 Molekeln H_2O im Kristall.

Tabelle. Kristallstrukturdaten der Verbindungen **5a** und **8a**

	5a	8a
Kristallisiert aus	MeOH/H ₂ O	CHCl ₃ /MeOH
Summenformel	C ₂₆ H ₂₉ ClN ₂ · 3 H ₂ O ⁵⁾	C ₂₆ H ₃₆ Br ₂ N ₄ Zn
Kristallfarbe	farblos	farblos
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten ^{a)}		
<i>a</i>	9,170(3)	8,772(1)
<i>b</i>	17,630(4)	18,528(2)
<i>c</i>	16,523(3)	18,909(2)
β	107,50(2)	111,71(1)
<i>Z</i>	4	4
Röntgenstrahlung	MoK α	MoK α
$2\theta_{\max}$	50°	55°
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3627	6552
Zahl der in der Verfeinerung verwendeten Reflexe	1880	4757
Kriterium	$I \geq 2\sigma(I)$	$I \geq 1\sigma(I)$
Zahl der Variablen	289	298
<i>R</i>	0,117	0,089
<i>R_w</i> (RG im SHELXTL)	0,132	0,097
Gewichtsschema	$(\sigma^2(F) + 0,0005F^2)^{-1}$	$(\sigma^2(F) + 0,002F^2)^{-1}$

^{a)} In Å und Grad, Standardabweichungen in Klammern. Zur Berechnung wurden bei **5a** 72 und bei **8a** 88 automatisch zentrierte Reflexe einer Hemisphäre mit $27 < |\theta| < 37,5^\circ$ bzw. $31 < |\theta| < 40^\circ$ verwendet.

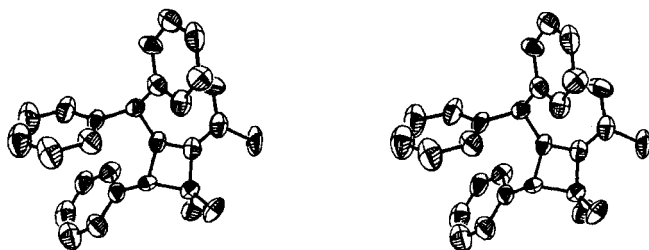


Fig. 1. Stereozzeichnung des Kations von **5a** im Kristall. Die Atome sind durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

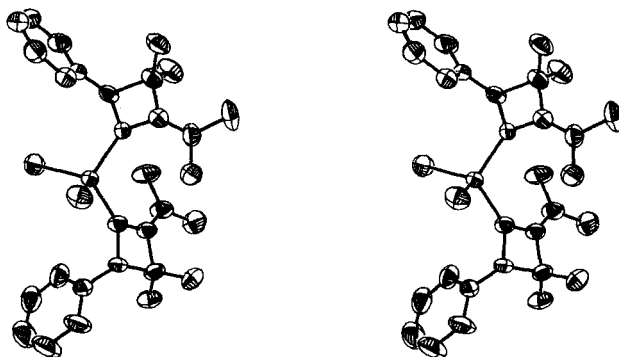


Fig. 2. Stereozzeichnung von **8a** im Kristall. Die Atome sind durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

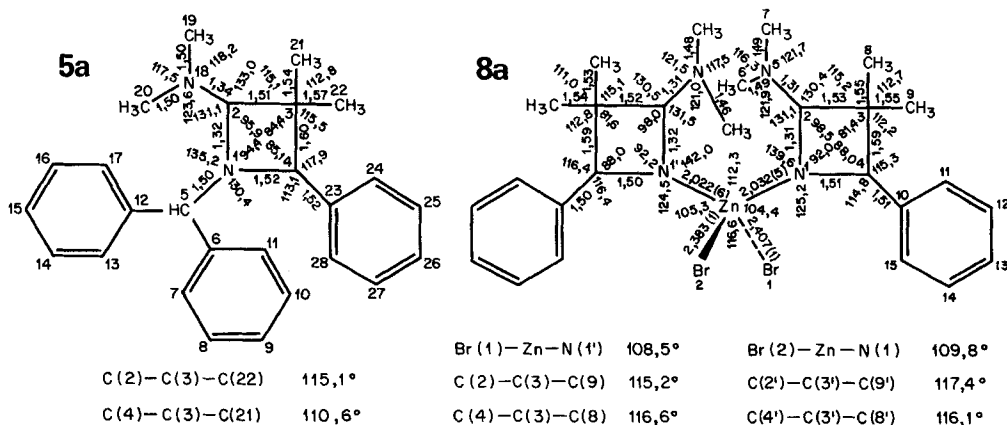


Fig. 3. Zur Kristallstrukturbestimmung verwendete Numerierung der Atome, einige Bindungslängen in Å (Standardabweichungen⁶⁾ $\leq 0,02$) und einige Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen⁶⁾ $\leq 0,9$) von **5a** und **8a**

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im kristallinen Zustand die viergliedrigen Ringe im Zinkbromidkomplex **8a** vergleichbar mit denjenigen der entsprechenden Azetin-iminiumsalze (z. B. **5a**) sind.

Wir danken unseren analytischen Abteilungen für Spektren und Elementaranalysen sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung. F.S. dankt der Hans-E.-Schmid-Stiftung und dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie für Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie für die Gewährung von Stipendien.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [10].

1. Synthese von 2-Amino-1-azetinen (vgl. [1]). – 1.1. *1-Benzhydryl-3,3-dimethyl-4-phenylazetidin-2-dimethyliminium-chlorid (5a)*. Zu einer Lösung von 8,93 g (33 mmol) *N*-Benzhydryl-*N*-benzylidenamin (**4a**) [11] in 30 ml CH_2Cl_2 wurden bei 0° ca. 6 g (ca. 35 mmol) 1-Chlor-*N,N*,2-trimethylpropaniminium-chlorid (**3**) [12] in CH_2Cl_2 und anschliessend 3,34 g (33 mmol) Et_3N getropft. Danach wurde über Nacht bei RT. gerührt, das ausgefallene Et_3NHCl abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der feste Rückstand aus $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ umkristallisiert: 6,9 g (51,6%) **5a**; farblose Kristalle vom Schmp. 136–136,5°. IR: 3480s (br.), 3410s (br.), 1691s, 1601m, 1585w, 1496m, 1465m, 1452m, 1440m, 1370m, 1245m, 1227m, 1080m, 1031m, 958m, 950m, 811m, 775s, 761m, 749s, 730m, 712s, 704s. $^1\text{H-NMR}$: 7,5–6,9 (m, 15 arom. H, CHPh_2); 4,59 (s, CHPh); 3,27, 3,26 (2s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 1,80, 1,09 (2s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). MS: 369 (1), 353 (13), 202 (4), 168 (22), 167 (100), 166 (17), 165 (37), 159 (11), 152 (18), 132 (75), 118 (11), 117 (41), 115 (10), 91 (26), 83 (10), 77 (10). Anal. ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{ClN}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (432,01): C 72,29, H 7,47, N 6,48; gef.: C 72,38, H 7,78, N 6,21.

1.2. *1-Benzhydryl-3,3-dimethylazetidin-2-dimethyliminium-chlorid (5b)*. Zu 6,43 g (11 mmol) 1,3,5-Tribenzhydryl-hexahydro-1,3,5-triazin [1b] (vgl. [13]) in 130 ml abs. CH_2Cl_2 wurden unter Eiskühlung langsam 4,68 g (33 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ getropft. Nach 20 Min. Rühren bei RT. wurden ca. 6 g (ca. 35 mmol) **3** in CH_2Cl_2 und nach weiteren 30 Min. 3,34 g (33 mmol) Et_3N in 50 ml abs. CH_2Cl_2 zugetropft. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit H_2O und CH_2Cl_2 versetzt, die CH_2Cl_2 -Phase abgetrennt, erneut eingedampft

⁶⁾ Es sei betont, dass die geschätzten Standardabweichungen ausser durch Fehler, wie sie durch Vernachlässigung der Korrelation der Koordinaten und durch die Blockung der Verfeinerungsmatrix entstehen, auch durch systematische Fehler verfälscht sind. Bezüglich letzteren beachte man Fussnote 5 für **5a** und das Fehlen einer Absorptionskorrektur für **8a** sowie die Vernachlässigung der H-Atome.

und der Rückstand mit kaltem MeOH gewaschen: 4,38 g (40,4%) **5b**; farbloser Festkörper vom Schmp. 160–161°. IR: 3400w (sehr br.), 1700s, 1695s, 1595w, 1578w, 1490m, 1470m, 1450m, 1443m, 1433m, 1425m, 1376m, 1293m, 1155m, 1095m, 1075s, 1050s (br.), 1032s, 942m, 930m, 808m, 771m, 739m, 720m, 703m, 695m. ¹H-NMR: 7,6–7,2 (m, 10 arom. H); 6,64 (s, CHPh₂); 3,25 (s, CH₂); 3,17 (br. s, (CH₃)₂N); 1,63 (s, (CH₃)₂C). MS: 293 (11), 292 (11), 249 (7), 221 (6), 216 (7), 215 (20), 168 (51), 167 (100), 166 (30), 165 (61), 153 (17), 152 (27), 126 (17), 118 (10), 98 (17), 91 (19), 83 (36), 82 (18), 71 (46). Anal. ber. für C₂₀H₂₅ClN₂ (328,89): C 73,04, H 7,66, N 8,52; gef.: C 73,16, H 7,34, N 8,54.

1.3. 3,3-Dimethyl-4-phenylazetidin-2-dimethyliminium-chlorid (**6a**). In einer Parr-Hydrierapparat wurden 2 g (5,4 mmol) **5a** in 100 ml abs. MeOH in Gegenwart von 200 mg Pd/C (10%) bei 2,7 bar H₂ hydriert. Nach 18 Std. wurde der Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Et₂O gewaschen. Umkristallisation aus MeOH lieferte 1,06 g (82,3%) **6a**; farblose Kristalle vom Schmp. 228–230° (Zers.). IR (CHCl₃): 3360m (br.), 2950s (br.), 1710s, 1615w, 1447m, 1007m. ¹H-NMR: 12,6 (br. s, NH); 7,34 (br. s, 5 arom. H); 4,89 (s, CHPh); 3,52, 3,14 (2s, (CH₃)₂N); 1,63, 0,93 (2s, (CH₃)₂C). MS: 203 (7), 202 (47), 201 (8), 160 (11), 159 (86), 158 (13), 144 (48), 118 (13), 117 (100), 99 (15), 98 (36), 91 (52), 90 (26), 89 (18), 84 (32), 83 (19), 82 (18), 77 (9).

1.4. 3,3-Dimethylazetidin-2-dimethyliminium-chlorid (**6b**). Die analog zu 1.3 durchgeführte Hydrogenolyse von 1,84 g (5,6 mmol) **5b** in 100 ml abs. MeOH (184 mg Pd/C, 48 Std.) lieferte nach Waschen des Festkörpers mit Et₂O 0,90 g (99%) **6b** als farblosen Festkörper vom Schmp. 185–187° (Zers.). IR: 3500s, 3440s, 2970m, 1720s, 1615w, 1448m, 1423m, 1120–1030s (sehr br.). ¹H-NMR: 3,59 (s, CH₂); 3,13, 3,08 (2s, (CH₃)₂N); 1,53 (s, (CH₃)₂C). MS: 126 (30), 111 (10), 98 (33), 83 (77), 82 (35), 71 (100), 69 (14), 68 (21), 56 (26), 55 (15), 44 (32), 42 (49), 41 (48).

1.5. 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-4-phenyl-1-azetin (**7a**) [1]. Zu 18 ml 0,5N KOH/MeOH wurden 1,0 g (4,2 mmol) **6a** gegeben und 30 Min. bei RT. gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand 4× mit je 50 ml Et₂O extrahiert, die Et₂O-Phasen wurden eingedampft und der Rückstand bei ca. 90°/10^{–2} Torr im Kugelrohr destilliert: 0,79 g (93%) **7a** [1b]. IR (CH₂Cl₂): 3020m, 2950s, 2920s, 2880s, 2810m, 1620s, 1610s, 1580s, 1485m, 1463m, 1448m, 1409m, 1380w, 1365m, 1335m, 1217m, 1143m, 1126m, 1000m, 983s, 936m. ¹H-NMR: 7,24 (br. s, 5 arom. H); 4,30 (s, CHPh); 2,81 (s, (CH₃)₂N); 1,42, 0,67 (2s, (CH₃)₂C). ¹³C-NMR: 175,9 (s, C(2)); 140,8 (s, arom. C); 127,1, 126,3, 125,9 (arom. C); 67,9 (d, CHPh); 47,5 (s, (CH₃)₂C); 34,6 (q, (CH₃)₂N); 23,8, 19,6 (2q, (CH₃)₂C). MS: 202 (39), 201 (13), 160 (11), 159 (78), 158 (13), 145 (10), 144 (47), 132 (13), 118 (14), 117 (100), 115 (13), 105 (66), 99 (14), 98 (33), 91 (74), 90 (27), 89 (21), 84 (33), 83 (22), 82 (23), 77 (44).

1.6. 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-1-azetin (**7b**) [1b]. In Analogie zu 1.5 wurden 0,90 g (5,5 mmol) **6b** mit 16,5 ml 0,5N KOH/MeOH behandelt: 0,60 g (87%) **7b** [1b]. IR (CH₂Cl₂): 3030m, 2945s, 2935s, 2860s, 2805m, 1612s, 1480w, 1465m, 1405m, 1365m, 1210m, 1139m, 1036m, 1016m, 983m, 931s. ¹H-NMR: 3,15 (s, CH₂); 2,84 (s, (CH₃)₂N); 1,34 (s, (CH₃)₂C). MS: 126 (36), 111 (8), 98 (29), 83 (74), 82 (32), 71 (100).

2. Synthese von Bis(2-amino-1-azetin-N¹)dibromozink-Komplexen. – 2.1. Dibromobis(2-dimethylamino-3,3-dimethyl-4-phenyl-1-azetin-N¹)zink (**8a**). Zu einer Lösung von 300 mg (1,5 mmol) **7a** in 5 ml CH₂Cl₂/MeCN 1:1 wurden 169 mg (0,75 mmol) wasserfreies ZnBr₂ gegeben und 2 Tage unter Ar bei RT. gerührt. Nach dem Einengen der Lösung auf ca. 2 ml kristallisierten 370 mg (78%) **8a** aus; farblose Kristalle vom Schmp. 218°. IR: 2960m, 2925m, 2870w, 1640s, (sehr br.), 1580w, 1480m, 1463m, 1448m, 1438m, 1422s, 1407w, 1367w, 1348w, 1340w, 1305w, 1276w, 1215m, 1150m, 1128w, 1056w, 1005s, 939m, 759s, 700s. ¹H-NMR: 7,5–7,1 (m, 5 arom. H); 4,29, 3,68 (2s, CHPh); 3,33, 2,87 (2 br. s, (CH₃)₂N); 1,20, 1,15, 0,67, 0,64 (4s, (CH₃)₂C). ¹³C-NMR: 175,6 (s, C(2)); 138,7, 138,6 (2s, arom. C); 127,7, 126,9 (2d, arom. C); 69,4, 69,3 (2d, CHPh); 47,9, 47,8 (2s, (CH₃)₂C); 38,8, 38,3, 37,7 (3q, (CH₃)₂N); 23,4, 23,1, 19,2 (3q, (CH₃)₂C). MS: 202 (40), 160 (10), 159 (69), 158 (12), 145 (8), 144 (45), 118 (12), 117 (100), 115 (12), 99 (15), 98 (46), 91 (56), 90 (32), 89 (26), 85 (20), 84 (43), 83 (30), 82 (24), 77 (14). Anal. ber. für C₂₆H₃₆Br₂N₄Zn (629,78): C 49,59, H 5,76, N 8,90, Br 25,38; gef.: C 49,46, H 5,69, N 8,75, Br 25,19.

2.2. Dibromobis(2-dimethylamino-3,3-dimethyl-1-azetin-N¹)zink (**8b**). Wie unter 2.1 beschrieben, wurden 210 mg (1,66 mmol) **7b** mit 187 mg (0,83 mmol) ZnBr₂ umgesetzt: 320 mg (81%) **8b**; farblose Kristalle, die im Bereich von 135–143° schmelzen. IR: 2960s, 2925s, 2880m, 1650s, 1638s, 1483m, 1467m, 1450m, 1440m, 1422s, 1370m, 1287m, 1250m, 1213m, 1148m, 1105w, 1065w, 1000m, 980m, 935m, 872m, 725m, 703w. ¹H-NMR: 3,31 (s, CH₂); 3,13, 2,97 (2s, (CH₃)₂N); 1,37 (s, (CH₃)₂C). ¹³C-NMR (CDCl₃/CD₃OD): 175,2 (s, C(2)); 58,7 (t, CH₂); 44,0 (s, (CH₃)₂C); 36,4 (br. q, (CH₃)₂N); 22,1 (q, (CH₃)₂C). MS: 126 (11), 111 (4), 98 (17), 83 (43), 82 (25), 71 (40), 69 (15), 68 (21), 56 (26), 55 (16), 44 (36), 43 (11), 42 (100), 41 (87).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *J. Marchand-Brynaert, M. Moya-Portuguez, D. Lesuisse & L. Ghosez*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 173; b) *M.E. Moya-Portuguez*, Dissertation Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, 1981.
- [2] *L. Ghosez*, in 'Medicinal Chemistry V', Ed. J. Mathieu, Elsevier Scientific Publ. Company, Amsterdam, 1977, S. 363.
- [3] *H. Heimgartner*, Chimia 33, 111 (1979); *idem*, Israel J. Chem. 21, 151 (1981); s. auch *H. Heimgartner*, '3-Amino-2*H*-azirine, neue Synthone für heterocyclische Verbindungen', Habilitationsschrift, Universität Zürich, 1979.
- [4] *F. Stierli, R. Prewé, J.H. Bieri & H. Heimgartner*, Helv. Chim. Acta 66, 1366 (1983).
- [5] *J. Lukáč & H. Heimgartner*, Helv. Chim. Acta 62, 1236 (1979); *G. Mukherjee-Müller, H. Heimgartner & H. Schmid*, *ibid.* 62, 1429 (1979).
- [6] *K. Dietliker, U. Schmid, G. Mukherjee-Müller & H. Heimgartner*, Chimia 32, 164 (1978).
- [7] *K. Dietliker*, Dissertation Universität Zürich, 1980.
- [8] *J.H. Bieri, J.J. Stezowski & H. Heimgartner*, in Vorbereitung; vgl. auch *K. Isomura, K. Uto & H. Taniguchi*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 664; *A. Hassner, C.A. Bunnell & K. Haliwanger*, J. Org. Chem. 43, 57 (1978); *P. Faria dos Santos Filho, L.A. Ortella do Zelada & U. Schuchardt*, Quimica Nova 6, 69 (1983).
- [9] *G.M. Sheldrick*, SHELXTL, Revision 3.0 (1981).
- [10] *K. Dietliker & H. Heimgartner*, Helv. Chim. Acta 66, 262 (1983); *Th. Büchel, R. Prewé, J.H. Bieri & H. Heimgartner*, *ibid.* 67, 534 (1984).
- [11] *C.K. Ingold & C.L. Wilson*, J. Chem. Soc. 1933, 1493.
- [12] *L. Ghosez & J. Marchand-Brynaert*, in 'Iminium Salts in Organic Chemistry', Eds. H. Böhme und H.G. Viehe (Advances in Organic Chemistry, E.C. Taylor, Vol. 9/1), Wiley-Interscience, New York, 1976, S. 421.
- [13] *E.M. Smolin & L. Rapoport*, in 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds', Vol. 13, Ed. A. Weissberger, Interscience Publ. Inc., New York, 1959, S. 473 ff.